This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269348

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.6	識別記号		FI					
C08L 63/00	•		C08L	63/00			В	
							С	
C 0 8 G 59/68			C 0 8 G	59/68				
C08K 3/00			C08K	3/00				
3/22				3/22				
		審査請求	未請求 請求	領の数8	OL	(全 7	7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特願平10-73616		(71)出願/	\ 000004	455			
				日立化	成工業	株式会社	生	÷ .
(22)出願日	平成10年(1998) 3月23日			東京都	新宿区	西新宿:	2丁目	1番1号
			(72)発明和	藤井	昌信			
				茨城県	結城市:	大字鹿?	重 1772	-1 日立化成
				工業株	式会社	下館工場	る内	
			(72)発明者	皆 尾田	倫一			
				茨城県	結城市:	大字度	重1772	-1 日立化成
				工業株	式会社	下館工場	島内	
			(72)発明者	新 水上	義裕			
				茨城県	結城市:	大字鹿	第1772	-1 日立化成
•				工業株	式会社	下館工均	易内	
•			(74)代理人	大野生 プログロ	若林	邦彦		
	•							ŗ
			1					

(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】成形性、信頼性、難燃性に優れた半導体封止用 エホキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供 すること。

【解決手段】(A) エボキシ樹脂(B) 硬化剤(C) 硬化促進剤(D) 亜鉛、錫、モリブデンまたはタングステンから選ばれた金属酸化物(E) 硼酸塩(F) 無機充填剤を必須成分としてなる半導体封止用エボキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ニボキシ樹脂(B)硬化剤(C)硬化促進剤(D)亜鉛、錫、モリブデンまたはタングステンから選ばれた金属酸化物(E)硼酸塩および(F)無機充填剤を必須成分としてなる半導体封止用エボキシ樹脂組成物。

【請求項2】 硬化促進剤がトリバラトリルホスフィン とベンゾキノンの付加物である請求項1記載の半導体封 止用エボキシ樹脂組成物。

【請求項3】 無機充填剤の含有量が80~95重量 %、金属酸化物の含有量が0.05~5重量%、硼酸塩の含有量が0.5~10重量%である請求項1又は2に

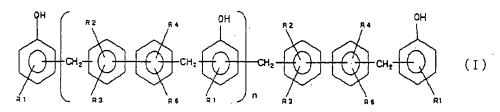
記載の半導体封止用エホキシ樹脂組成物。

【請求項4】 ニボキシ樹脂がビフェニル型エボキシ樹脂である請求項1乃至3のいづれかに記載の半導体封止用エホキシ樹脂組成物。

【請求項5】 硬化剤がキシリレン基を有するフェノールアラルキル樹脂である請求項1乃至4のいづれかに記載の半導体封止用ニボキシ樹脂組成物。

【請求項6】 硬化剤が構造式(1)で示されるフェノール樹脂である請求項1乃至5のいづれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(R1~R5は水素または炭素数1~8のアルキル基であり、nは0以上の 整数を示す。)

【請求項7】 硼酸塩が硼酸亜鉛(2 Z n OBB2O35 H2O)である請求項1万至6のいづれかに記載の半導体封止用エボキシ樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1~7記載のいづれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなるエボキシ樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、成形性、 信頼性に優れた封止材及びそれを用いた樹脂封止型半導 体装置に関する。

[0002]

【従来の技術】半導体素子の封止は、生産性、コスト等 の而から樹脂封止が主流となっている。この封止用樹脂 は、電気的特性、コスト、作業性等に優れるエポキシ樹 脂組成物が主に用いられている。しかしエボキシ樹脂は 難燃性が不充分なので臭素化エポキシ樹脂を添加して難 燃性を向上させている。また、臭素系難燃剤と相乗効果 のあるアンチモン化合物(三酸化アンチモン、五酸化ア ンチモン等)を併用している。近年環境保護の観点か ら、燃焼時にダイオキシンの生成が疑われる臭素系難燃 **剤、及び発癌性の可能性が指摘されているアンチモンに** 対する使用規制の要求が強まりつつある。この要求に対 し、種々の代替難燃剤が検討されてきた。例えば、水酸 化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水和物 は、元分な難燃性を発揮させるためには多量に添加せね ばならず、樹脂組成物の硬化性、強度等の劣化を招いて しまう。また、燐酸エステル系難燃剤(窒素との併用も 含む)も種々提案されているが成形性、信頼性において

半導体封止用途の要求にたえるものはないのが実状である。 ろ

【0003】赤燐系難燃剤を半導体封止用エポキシ樹脂 に適用することについては、既に各種の提案がなされて いる。例えば表面層をSixOyとしたことを特徴とす る赤燐系難燃剤を用いた半導体封止用エホキシ樹脂組成 物(特開平7-157542号公報)、酸化ビスマス、 水酸化ビスマス、硝酸ビスマス混合物を被覆してなる赤 燐系難燃剤を用いた半導体封止用エボキシ樹脂組成物 (特開平8-100108号公報)、赤燐系難燃剤、イ オン捕捉剤を用いた半導体封止用エボキシ樹脂組成物 (特開平8-151427号公報)、赤燐系難燃剤、ホ ウ素系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物 (特開平8-151505号公報)、表面をフェノール 樹脂と水酸化アルミニウムで被覆した赤燐を用いた半導 体封止用エボキシ樹脂組成物 (特開平9-165495 号公報)、表面をフェノール樹脂と水酸化アルミニウム で被覆した赤燐を用いかつエボキシ/硬化剤当量比、ガ ラス転移温度、熱膨張係数を規定した半導体封止用エポ キシ樹脂組成物 (特開平9-227765号公報) 等が 提案されているが半導体用途の厳しい要求をかならずし も満足するものではなかった。表面層をSixOyや酸 化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス混合物で被 覆するだけでは赤燐から溶出するリン酸イオンによる耐 湿性の低下を免れないし、イオン捕捉剤を用いても十分 な効果を得ることは困難である。赤燐とホウ素系難燃剤 を併用することは難燃性に相秦効果が認められ、かつ信 頼性的にも比較的良好ではあるが、硬化性、離型性が低 下する等の問題がある。また、表面を水酸化アルミニウ

ムとフェノール樹脂で被覆した赤燐単独では上記と同様に耐湿性、高温放置性等が低下し半導体用途としては不適当である。また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水和物、あるいは硼酸亜鉛のような金属水和物を単独で用いた場合には、上分な難燃性を発揮させるには多量に添加せればならず、樹脂組成物の硬化性や強度等の劣化を招いてしまう。また、金属酸化物と金属水和物の併用効果は従来から報告されており(三菱電線工業時報 第75号、昭和63年4月)、周期律表の特定の族の酸化物と水和物を併用したエボキシ樹脂樹脂組成物(特開平9-100337号公報)が提案されているが、難燃性と成形性の両立が困難で半導体封止用途の厳しい要求にたえるものではない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、真素系難燃 剤、アンチモンを含有しない、成形性、信頼性、難燃性 に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用 いた半導体装置を提供することを目的とする。臭素系難 燃剤の代替材としては、金属酸化物及び金属水和物が睾 げられる。金属酸化物系難燃剤としては、2nO、Sn O、MoO3、Fe2 O3、CUO、NIO等が広く知 られている。しかし、これらの金属酸化物を単独で用い た場合、半導体封止用エホキシ樹脂組成物においては硬 化性、離型性、信頼性が低下しがちであるし、かつ難燃 性も充分とは言えない。一方、金属水和物系難燃剤とし ては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシム等が広く 知られている。しかし、これらの金属水和物を単独で用 いて難燃性を満足させるには、多量の添加が必要であ り、半導体封止用エホキシ樹脂においては硬化性、離型 性が低下し、かつ耐りフロークラック性も低下する。特 に、酸化マグネシウムは金属水和物としては、難燃化の 効果が大きく他の金属水和物と比べて、比較的少量の添 加で目標とする難燃性を得ることができるが、ベースと なるエホキシ樹脂との親和性が低く、成形時に自化現象 と言われる離型性不良が発生し、量産への適用が困難で あった。これらの問題点を解決すべく本発明者らば鋭意 研究を重ねた結果、特定の金属酸化物と硼酸塩の組み合 わせにおいては、その相乗効果によって添加量の低減が 図れると共に、半導体封止用エボキシ樹脂における硬化 性、離型性、耐湿信頼性、高温放置信頼性が向上し、か つ耐リフロークラック性も現行と同等以上の水準を維持 できることを見出し本発明に至った。

[0005]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、エホキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、亜鉛、錫、モリブデンまたはタングステンから選ばれた金属酸化物、硼酸塩および無機充填剤を必須成分としてなる半導体財止川エホキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置に関する。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明において用いられるエポキ シ樹脂としては、電子部品封止用エホキシ樹脂成形材料 で一般に使用されているものであれば制限はなく、それ らを例示すればフェノールノボラツク型エホキシ樹脂、 ホルソクレゾールノボラック型エボキシ樹脂をはじめと するフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエ ボキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノール F、ビスフェノールS、アルキル置換ピフェノールなど のジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、 イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロルヒドリン の反応により得られるグリシジルアミン型エボキシ樹 脂、オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得ら れる線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環族エポキシ樹脂 などがあり、これらを適宜何種類でも併用することがで - きる。中でも、4、4'-ビス(2、3-エホキシプロ ボキシ) -3. 3', 5. 5' -テトラメチルビフェニ ルなどのアルキル置換ビフェノール型ジエホキシ樹脂を 川いた場合、接着性、吸湿性が良好であると同時に該エ ボキシ樹脂は溶融時の粘度が特に低いため、充填剤の配 合量を大幅に向上できる。これにより耐リフロークラツ ク性及び耐湿性に優れた成形材料が得られ、これらのエ ボキシ樹脂は使用エボキシ樹脂全量に対し60重量%以 上使用することが好ましい。この理由としては、60重 量%未満では当該ニボキシ樹脂の低吸湿性、高接着性の 特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいた めである。当該エホキシ樹脂は、4、41-ビスヒドロ キシ3、3′、5、5′-テトラメチルビフェニルをエ ビクロルヒドリンを用いてエボキシ化して得られるもの などがあげられる。

【0007】本発明において川いられる硬化剤として は、酸無水物類、アミン類、フェノール化合物などが使 用できるが、なかでもフェノール化合物が好適である。 これらフェノール化合物としてはフェノール、クレゾー ル、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェ ノールΛ、ビスフェノールFなどのフェノール類又はα ナフトール、β ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等 のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒ ド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチ ルアルデヒド等のアルデヒド頭とを酸性触媒下で縮合又 は共縮合させて得られる樹脂、ポリパラビニルフェノー ル樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシレンから合 成されるキシリレン基を有するフェノール・アラルキル 樹脂などがあり、単独又は2種類以上併用してもよい。 なかでも、キシリレン基を有するフェノール・アラルキ ル樹脂あるいは構造式 (1)

【化2】

(R1~R5は水素または炭素数1~8のアルキル基であり、nは0以上の 整数を示す。)

で示されるフェノール樹脂を用いた場合、接着性、吸湿 性が良好であると同時に該フェノール樹脂は溶融時の粘 度が低いため、充填剤の配合量を増量できる。これによ り耐リフロークラック性及び耐湿性に優れた成形材料が 得られ、添加量としては使用硬化剤全量に対し60重量 %以上使用することが好ましい。この理由としては、6 ○重量%未満では当該フェノール樹脂の低吸湿性、高接 着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小 さいためである。さらには、前出の4、41-ビス (2.3-エポキシプロポキシ)-3.3'、5,5' -テトラメチルビフェニルなどのアルキル置換ビフェノ ール型ジェポキシ樹脂と組み合わせて使用することで、 特に優れた耐はんだ性が得られる、また、(A)のエボ キシ樹脂と(B)の硬化剤の当量比は、特に限定はされ ないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0. 7~1.3の範囲に設定することが好ましい。

【0008】本発明において用いられる(C)成分のエ ホキシ樹脂と硬化剤の反応を促進するために硬化促進剤 としては一般的なものを広く使用できるが、特に硬化剤 としてフェノール化合物を使用する場合の硬化促進剤と しては、例えば、1、8-ジアザビシクロ(5.4. (1) ウンデセン-7などのジアザビシクコアルケン及び その誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチル アミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノ ール、トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールなど の三級アミン類、2-メテルイミダゾール、2-フェニ ルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾー ル、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール 額、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィ ン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、 トリフェニルホスポニウム-トリフェニルボラン、トリ フェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリパラト リルホスフィン-ベンゾキノン付加物、テトラフェニル ホスホニウム・テトラフェニルボレートなどのテトラ置 換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4 -メチルイミダゾール・テトラフェニルボレ---ト、Nメ チルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラ フェニルボロン塩などがあり、単独または併用して使用 することができる、なかでも、特性のバランスの点でト リフェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリバラ トリルホスフィン-ベンゾキノン付加物が好適である。.

【0009】上記ベンゾキノン付加物の合成方法をトリパラトリルホスフィンを例として以下に示す。

1. トリパラトリルホスフィン44. 2gをアセトン1 20gに溶解する。

2. p-ベンゾキノン17. 6 gをアセトン80 gに溶解する。

3. 1と2の溶液を室温~80℃で混合する。

4. 析出した結晶をろ過して取り出し乾燥させトリパラトリルホスフィンとベンゾキノンの付加物を得る。

また、充填剤としては吸湿性低減及び強度向上の観点か ら無機充填剤を用いることが必要である、無機充填剤と しては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコ ン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化 ホウ素、ベリリア、ジルコニア、などの粉体、又はこれ らを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、 窒化珪素、アルミナなどの単結晶繊維、ガラス繊維など を1種類以上配合することができる。さらに、難燃効果 のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、硼酸亜 鉛などがあげられ、これらを単独または併用することが できる。無機質充填剤の配合量としては、吸湿性、線膨 振係数の低減及び強度向上の観点から70重量%以上が 好ましい。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の 観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアル ミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型 際耗性の点から球形が好ましい。その他の添加剤として 高級脂肪酸、高級脂酸金属塩、エステル系ワツクス、ボ リオレフィン系ワツクスなどの離型剤、カーボンブラツ クなどの着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ウレ イドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタ ネート、アルミニウムアルコレートなどのカップリング 剤などを用いることができる。上記のカップリング剤の 中で、難燃性、硬化性の観点からはアミノシランが好ま しく、中でも y-アニリノプロピルトリメトキシシラ ン、γ-アニリノフロビルトリエトキシシラン、γ-ア ニリノプロビルメチルジメトキシシラン、 γ-アニリノ プロピルメチルジエトキシシラン等がリードフレームと の接着性、耐湿性、成形性の観点から特に好ましい。

【0010】本発明で用いられる金属酸化物としては、 亜鉛、錫、モリブデン又はタングステンの酸化物をそれ ぞれ単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を併用し てもよい。特に酸化モリブデン、酸化亜鉛が難燃性、硬

化性の点から好適に用いられる。樹脂組成分中の金属酸 化物の含有量としては全組成物に対し0.05~5% (重量) が好ましい。O. 05%より少ないと難燃性が 不足するし、5%よりより多いと硬化性に問題が出やす い。特に好ましい範囲は0.1~2.0重量%である。 また、硼酸塩の含有量は0.5~10%である。0.5 %より少ないと併用する効果が認められないし、10% よりより多いと流動性に問題が出やすい。特に好ましい 範囲は1.0~5重量%である。なかでも硼酸亜鉛(2 ZnO3B2O35H2O)が推奨される。これは例えばボ ラックス・ジャパン(株)製のFIREBRAKE29 ()として入手が可能である。その他の添加物として、 着 色剤 (カーボンブラック等)、改質剤 (シリコーン、シ リコーンゴム等)、イオントラツバー (ハイドロタルサ イト、アンチモン-ビスマス等)を用いることが出来 る。以上のような原材料を用いて成形材料を作製する方 法としては、所定の配合の原材料混合物をミキサー等に よって充分混合した後、熱ロール、押出機等によって混 練し、冷却、粉砕、することによって成形材料を得るこ とが出来る。

【〇〇11】本発明で得られるエポキシ樹脂組成物を用 いて電子部品を封止する方法としては、低圧トランスフ ア成形法が最も一般的であるが、インジェクション成 形、圧縮成形、注型などの方法によっても可能である。 上記手段を用いて製造したエポキシ樹脂組成物は、臭素

系難燃剤、アンチモン化合物を含有しないため環境に優 しく、かつ成形性、信頼性に優れておりトランジスタ、 IC、LSI等の封止に好適に用いることができる。 [0012]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明 するが、本発明はこれに限定されるものではない。 実施例1~5、比較例1~6

まず、表1、表2に示す各種の素材を用い、実施例1. 2及び比較例1~5は各素材を予備混合 (ドライブレン ド) した後、二軸ロール (ロール表面温度約80℃) で 10分間混練し、冷却粉砕して製造した。なお、実施例 及び比較例で用いた材料は次の通りである。

ビフェニル型エボキシ樹脂:油化シェル製YX-400 O I-I

フェノール・アラルキル樹脂:三井化学製XL-225 ピフェニル骨格を有する硬化剤:明和化成製MEH-7 851

エホキシシラン:信越シリコーン製KBM-403 ポリエチレンワックス:ヘキスト社製PED-191 吴素型エホキシ樹脂:住友化学製ESB-400 水酸化マグネシウム:協和化学製キスマ5]

溶融シリカ:球状品マイクロンS-CO

[0013] 【表1】

	表1				
項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ビフェテル型エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	91	91	91	91	_
ピフェニル骨格を有する硬化剤 (構造式 I)	-	-	-	-	104
トリバラトリルホスフィン・ベンソキノン付加物	3. 0	3. 0	3. 0	3. 0	3. 0
酸化モリブデン	20	_		-	20
酸化亜鉛	· -	20	-	-	-
酸化タングステン	-	-	20	-	
酸化錫	-	-	-	20	-
FIREBRAKE290	50	50	50	50	50
エポキシシラン	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
ポリエチレンワックス	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
カーボンブラック	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600	1700

[0014]

表 2

	1X Z					
項目	比較例1	比較例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
ピフェニル型エポキシ樹脂	85	100	100	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	84. 5	91. 1	91. 1	91. 1	91.1	91. 1
トリフェニルホスフィン	2. 0	2. 0	_2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
エポキシシラン	10	10	10	10	10	10
カルナパワックス	1. 0	1. 0	1.0	1. 0	1. 0	1. 0
ポリエチレンワックス	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0
カーボンブラック	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5	3. 5
臭索型エポキシ樹脂	15	-	-	_	_	_
三酸化アンチモン	10	- .	-	_		-
酸化モリブデン	-	20	-	-	-	-
酸化銅	-	_	20	-	-	-
酸化ニッケル	-	_	_	20	-	
酸化鉄	-	_	-		20	_
FIREBRAKE290		_	50	50	50	150
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1500	1600	1600	1600

の接合極度を測定し判定した。半田耐熱性に用いた半導体装置は、QFP80ピンの樹脂封止型半導体装置(外形寸法20×14×2.0mm)であり、リードフレームは42アロイ材(加工なし)で8×10mmのチップサイズを有するものである。この様にして得られた樹脂封止型半導体装置について、半田耐熱性を125 $\mathbb{C}/2$ 4hベーキング後、85 $\mathbb{C}/8$ 5%RHで所定の時間吸湿した後、240 $\mathbb{C}/10$ secの処理を行なった時の樹脂封止型半導体装置のクラック発生率により判定した。上記の試験結果をまとめて表3に示す。

[0016]

【表3】

表 3

項目	単位	実施例1	実施例2	突施例3	実施例4	実施例5
スパイラルフロー	inch	39	37	35	36	40
熱時硬度	-	82	81	82	80	80
耐湿性 *1	hr	1550	1500	J400	1450	1550
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	168
高温放置性 *3	hr	4500	4650	4400	4050	4250
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
環境問題対応	_	ok	OK	οĸ	OK	ОК

項目	単位	比较例1	比较例2	比较例3	比較例4	比較例5	比较例6
スパイラルフロー	inch	36	40	3 5	3 7	36	30
熟時硬度	-	78	6 5	63	69	6 9	65
耐湿性 *1	hr	910	1250	1100	1060	1050	1360
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	120	4 8
高温放置性 *3	hr	1060	2100	2450	2550	2300	4550
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
環境問題対応	_	NG	ок	ок	ок	ок	ок

- *1 耐湿性:断線不良率が50%に達するまでの時間。
- *2 半田耐熱性:外観クラックが発生するまでの吸湿時間。
- +3 高温放置性: 断線不良率が50%に速するまでの時間。

[0017]

【発明の効果】本発明によればエホキシ樹脂、硬化剂及び無機充填材を主成分とする半導体素子封止用エポキシ 樹脂組成物において、難燃剤として金属酸化物と硼酸塩 を必須成分として配合することにより信頼性に優れ且つ 環境にたいする影響が極めて小さい成形材料をえることができる。またこの成形材料をもちいて半導体案子を封 止することで、信頼性、難燃性に優れた半導体装置を得 ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

FΙ

C 0 8 K 3/38

C 0 8 K 3/38

HO1L 23/29

HO1L 23/30

23/31

R

- 19. Japan Patent Office (JP)
- 12. Laid-open Patent Gazette (A)
- 11. Laid-open Patent Application No. Hei 11-269348
- 43. Date Published: October 5, 1999

51.	Int. Cl. ⁶ C 08 L 63/00	ID No.	FI C 08 L 63/00	B C
	C 08 G 59/68 C 08 K 3/00 3/22		C 08 G 59/68 C 08 K 3/00 3/22	C
	C 08 K 3/38 H 01 L 23/29 23/31		C 08 K 3/38 H 01 L 23/30	R

Examination Not Requested Yet

Number of Claims: 8 (Total 7 pages in original)

- 21. Application Number: Hei 10-73616
- 22. Application Date: March 23, 1998
- 71. Applicant: Hitachi Chemical Co., Ltd. (000004455), 2-1-1 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo
- 72. Inventor: Akinobu Fujii, et. al., Hitachi Chemical Co., Ltd.
- 74. Agent: Kunio Wakabayashi, Patent Agent
- 54. TITLE OF INVENTION: Epoxy Resin Composition for Sealing Semiconductors and Semiconductor Device Using It

57. ABSTRACT

PROBLEM: To provide an epoxy resin composition for sealing semiconductors with excellent moldability, reliability, and flame resistance, and a semiconductor device using it.

MEANS OF RESOLUTION: A semiconductor element is sealed using an epoxy resin composition for sealing semiconductors, comprising as essential components (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a cure accelerator, (D) a metal oxide selected from zinc, tin, molybdenum, or tungsten, (E) a borate, and (F) an inorganic filler.

CLAIMS

CLAIM 1: An epoxy resin composition for sealing semiconductors, comprising as essential components (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a cure accelerator, (D) a metal oxide selected from zinc, tin, molybdenum, or tungsten, (E) a borate, and (F) an inorganic filler.

CLAIM 2: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of claim 1, wherein the cure accelerator is an addition product of triparatolylphosphine and benzoquinone.

CLAIM 3: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of claim 1 or claim 2, wherein the inorganic filler content is 80~95 weight%, the metal oxide content is 0.05~5 weight%, and the borate content is 0.5~10 weight%.

CLAIM 4: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of any of claims 1 through 3, wherein the epoxy resin is a biphenyl epoxy resin.

CLAIM 5: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of any of claims 1 through 4, wherein the curing agent is a phenol-aralkyl resin having a xylyene group.

CLAIM 6: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of any of claims 1 through 5, wherein the curing agent is a phenolic resin represented by structural formula (I).

(where R1~R5 is a hydrogen atom or alkyl group with 1~8 carbon atoms, and n is an integer equal to or greater than 0.)

CLAIM 7: The epoxy resin composition for sealing semiconductors of any of claims 1 through 6, wherein the borate is zinc borate (2ZnO-3B₂O₃-5H₂O).

CLAIM 8: An epoxy resin sealed semiconductor device in which a semiconductor element is sealed using any of the epoxy resin compositions for sealing semiconductors set forth in claims 1~7.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION [0001]

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention pertains to a sealing material with excellent flame resistance, moldability, and reliability, and to a resin-sealed semiconductor device that uses this material.

[0002]

PRIOR ART

Sealing semiconductor elements usually uses a sealing resin because of productivity, cost, etc. Such sealing resins are usually epoxy resin compositions with excellent electrical characteristics, cost, workability, etc. However, epoxy resins have

insufficient flame resistance, so their flame resistance is increased by adding a brominated epoxy resin. They may also be combined with antimony compounds (antimony trioxide, antimony pentoxide, etc., which have a multiplier effect with brominated flame retardants. In recent years, from the perspective of protecting the environment, there have been increasing demands to restrict the use of brominated flame retardants, which are believed to create dioxin when they burn, and antimony, which may cause cancer. Various types of replacement flame retardants have been studied to meet these demands. For example, metal hydrates such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, etc. must be added in large quantities to achieve sufficient flame resistance, and thus cause degradation of the resin composition's curing properties, strength, etc. Also, there have been various proposals regarding phosphoric acid ester flame retardants (including those which also use nitrogen), but they are not suitable for the requirements of semiconductor sealing with regard to moldability and reliability.

There have previously been a number of proposals regarding the application of red phosphorus-type flame retardants to epoxy resins for sealing semiconductors. For example, these proposals include an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses a red phosphorus-type flame retardant characterized by a surface layer of SixOy (Laid-open Patent Application No. Hei 7-157542), an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses a red phosphorus-type flame retardant coated with a mixture of bismuth oxide, bismuth hydroxide, and bismuth nitrate (Laid-open Patent Application No. Hei 8-100108), an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses a red phosphorus-type flame retardant and an ion sequestering agent (Laid-open Patent Application No. Hei 8-151427), an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses a red phosphorus-type flame retardant and a boron-type flame retardant (Laid-open Patent Application No. Hei 8-151505), an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses red phosphorus whose surface is coated with a phenolic resin and aluminum hydroxide (Laid-open Patent Application No. Hei 9-165495), an epoxy resin composition for sealing semiconductors that uses red phosphorus whose surface is coated with a phenolic resin and aluminum hydroxide and whose epoxy/curing agent equivalent ratio, glass transition temperature, and thermal expansion coefficient are regulated (Laid-open Patent Application No. Hei 9-227765), etc. But none of these satisfies the strict requirements of semiconductor applications. When the surface layer is simply coated with Si_xO_y or a mixture of bismuth oxide, bismuth hydroxide, and bismuth nitrate, a decrease in damp resistance due to phosphate ions leaching from the red phosphorus is unavoidable, and even if an ion sequestering agent is used it is difficult to obtain an adequate effect. Combining red phosphorus and a borontype flame retardant achieves a multiplier effect with regard to flame resistance and results in relatively good reliability too, but there are problems such as a decrease in curing properties and releasability, etc. Also, red phosphorus alone surface-coated with aluminum hydroxide and a phenolic resin experiences the same sort of decrease in damp resistance and high-temperature shelf stability, etc. as noted before, and is not suitable for semiconductor applications. Also, if using a metal hydrate such as aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, etc., or using a metal hydrate such as zinc borate alone, large quantities must be added to achieve sufficient flame resistance, and the resin composition's curing properties and strength and the like deteriorate too much. Also,

there have been reports of the combined effect of metal oxides and metal hydrates (Mitsubishi Cable Industries Journal, Vol. 75, April 1988), and epoxy resin compositions that combine oxides and hydrates from specified groups of the periodic table have been proposed (Laid-open Patent Application No. Hei 9-100337), but it is difficult to achieve both flame resistance and moldability, and the strict requirements for sealing semiconductors have not been met.

[0004]

PROBLEMS THE INVENTION IS TO SOLVE

The object of the present invention is to provide an epoxy resin composition for sealing semiconductors that does not contain a brominated flame retardant or antimony and that has excellent moldability, reliability, and flame resistance, and to provide a semiconductor device that uses this. Replacements for a brominated flame retardant include metal oxides and metal hydrates. ZnO, SnO, MO3, Fe2O3, CUO, NiO, etc. are well known as metal oxide flame retardants. However, if these metal oxides are used alone, the curing properties, releasability, and reliability of the semiconductor-sealing epoxy resin composition decreases, and even flame resistance is not sufficient. On the other hand, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, etc. are well known as metal hydrate flame retardants. However, large quantities must be added to achieve satisfactory flame resistance if these metal hydrates are used alone, and the curing properties and releasability of the semiconductor-sealing epoxy resin composition decreases, and reflow cracking resistance also decreases. Magnesium oxide [sic] in particular is the metal hydrate that has the greatest flame resistance effect and achieves the sought-after flame resistance with the addition of relatively less compared to other metal hydrates, but its affinity with the epoxy resin base is low and it becomes white when molded and releasability defects occur, so there are problems in applying it to mass production. The inventors performed much diligent research to solve these problems, and as a result they discovered that combining specified metal oxides and borates resulted in a multiplier effect that reduced the amount added, and improved the curing properties, releasability, damp resistance stability, and high-temperature shelf stability in the semiconductorsealing epoxy resin composition, and also kept reflow cracking resistance at the same level as or better than present practices, and so arrived at the present invention. [0005]

MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

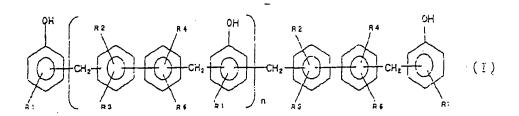
That is, the present invention pertains to an epoxy resin composition for sealing semiconductors, comprising as essential components an epoxy resin, a curing agent, a cure accelerator, a metal oxide selected from zinc, tin, molybdenum, or tungsten, a borate, and an inorganic filler. It also pertains to a semiconductor device that uses this. [0006]

PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

The epoxy resin used in the present invention is not particularly limited if it is a generally used epoxy resin molding material for sealing electronic components. Examples include an epoxidation product of a novolac resin produced from a phenol and an aldehyde, such as a phenolic novolac epoxy resin or an ortho-cresol novolac epoxy resin; a diglycidyl ether such as diglycidyl ether of bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S or an alkyl-substituted biphenol; a glycidylamine epoxy resin which is a reaction product of a polyamine, such as diaminodiphenylmethane or isocyanuric acid, with

epichlorohydrin; and a linear aliphatic epoxy resin and an alicyclic epoxy resin which is an oxidation product of an olefin bond with a peracid, such as peracetic acid. These may be appropriately combined. Among these, using an alkyl-substituted biphenol epoxy resin such as 4,4'-bis(2,3-epoxypropoxy)-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl results in excellent adhesion and water absorption, and at the same time the epoxy resin has particularly low viscosity when melted, so the amount of filler mixed in can be greatly increased. This results in a molding material with excellent reflow cracking resistance and damp resistance, and these epoxy resins should amount to 60 weight% or more of the total amount of epoxy resin used. This is because if less than 60 weight% is present the epoxy resin's features of low water absorption and high adhesion will not be realized, and the effect on soldering resistance will be slight. The epoxy resin can be obtained by the epoxidation of 4,4'-bishydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl with epichlorohydrin. [0007]

The curing agent used in the present invention includes acid anhydrides, amines, phenolic compounds, etc.; of these, phenolic compounds are preferred. Examples of phenolic compounds include phenols such as phenol, cresol, xylenol, resorcin, catechol, bisphenol A, bisphenol F, etc.; resins obtained by condensation or co-condensation of naphthols such as α -naphthol, β -naphthol, dihydroxynaphthalene, etc. and aldehydes such as formaldehyde, acetoaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, salicylaldehyde, etc. in the presence of an acidic catalyst; polyparavinylphenol resin, phenol-aralkyl resin having a xylyene group synthesized from a phenol and dimethoxyparakylyene, etc. These may be used individually or in combination of two or more. Among these, using a phenol-aralkyl resin having a xylyene group or a phenolic resin represented by structural formula (I)



(where R1~R5 is a hydrogen atom or alkyl group with 1~8 carbon atoms, and n is an integer equal to or greater than 0) results in excellent adhesion and water absorption, and at the same time the phenolic resin has a low viscosity when melted, so the amount of filler mixed in can be increased. This results in a molding material with excellent reflow cracking resistance and damp resistance; the amount added should be 60 weight% or more of the total amount of curing agent used. This is because if less than 60 weight% is present the phenolic resin's features of low water absorption and high adhesion will not be realized, and the effect on soldering resistance will be slight. This can be used in combination with the previously noted alkyl-substituted bisphenol epoxy resin such as 4,4'-bis(2,3-epoxypropoxy)-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl, etc., which results in particularly good soldering resistance. Also, the equivalent ratio of (A)'s epoxy resin and (B)'s curing agent is not particularly restricted, but should be in the range of 0.7~1.3 in order to minimize unreacted components.

[8000]

The cure accelerator component (C) to be used in the present invention to accelerate the reaction between the epoxy resin and the curing agent can be any commonly used cure accelerator. When a phenolic compound is used as the curing agent, suitable examples of the cure accelerator include diazabicyclo alkenes such as 1,8diazabicyclo(5,4,0)undecene-7 and derivatives thereof; tertiary amines such as triethylenediamine, benzyldimethylamine, triethanolamine, dimethylaminoethanol and tris(dimethylaminomethyl)phenol; imidazoles such as 2-methylimidazole, 2phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole and 2-heptadecylimidazole, organic phosphines such as tributylphosphine, methyldiphenylphosphine, and triphenylphosphine; tetra-substituted phosphonium tetra-substituted borates such as triphenylphosphine-tetraphenylboran, triphenylphosphine-benzoquinone addition product, triparatolylphosphine-benzoquinone addition product, and tetraphenylphophosphonium tetraphenylborate; and tetraphenylboron salts such as 2ethyl-4-methylimidazole tetraphenylborate and N-methylmorpholine tetraphenylborate, etc. These may be used individually or in combination of two or more. Among these, using a triphenylphosphine-benzoquinone addition product or triparatolylphosphinebenzoquinone addition product is preferred because of the balance of characteristics. [0009]

Shown below is an example of synthesizing the aforesaid benzoquinone addition product using triparatolylphosphine.

- 1. Dissolve triparatolylphosphine 44.2g in acetone 120g.
- 2. Dissolve p-benzoquinone 17.6g in acetone 80g.
- 3. Mix solutions 1 and 2 at room temperature ~80°C.
- 4. Filter the precipitated crystals and extract and dry to obtain the addition product of triparatolylphosphine and benzoquinone.

From the viewpoint of reducing water absorption and increasing strength it is necessary to use an inorganic filler as a filler. Inorganic fillers include powders of fused silica, crystal silica, alumina, zircon, calcium silicate, calcium carbonate, silicon carbide, boron nitride, beryllia, zirconia, etc.; spherical beads produced therefrom; single crystal fibers of potassium titanate, silicon carbide, silicon nitride or alumina, etc.; or glass fibers. More than one type may be combined. In addition, aluminum hydroxide, zinc borate, etc. are inorganic fillers with a flame resistance effect; these may be used individually or in combination. The amount of inorganic filler added is preferably 70 weight% or more from the viewpoint of reducing water absorption and the linear expansion coefficient and increasing strength. Among these inorganic fillers, fused silica is preferred to decrease the linear expansion coefficient, alumina is preferred to increase thermal conductivity, and the shape of the fillers is preferably spherical to improve flowability during molding and the wear of molding dies. Other additives which may be used include a release agent such as a higher fatty acid, a metallic salt of a higher fatty acid, an ester wax or a polyolefin wax; a coloring agent such as carbon black; and a coupling agent such as an epoxysilane, an aminosilane, an ureidosilane, a vinylsilane, an alkylsilane, an organotitanate or an aluminum alcoholate. Among these coupling agents, an aminosilane is preferred for flame resistance and curing properties. Among these, yanilinopropyltrimethoxysilane, γ-anilinopropyltriethoxysilane, γanilinopropylmethyldimethoxysilane, and y-anilinopropylmethyldiethoxysilane, etc. are

particularly preferred from the viewpoint of adhesion to the lead frame, damp resistance, and moldability.
[0010]

The metal oxide used in the present invention may be an oxide of zinc, tin, molybdenum, or tungsten used alone, or a combination of two or more. Molybdenum oxide and zinc oxide in particular are preferred from the viewpoint of flame resistance and curing properties. The metal oxide content in the resin composition should be 0.05~5% (by weight) relative to the entire composition. Flame resistance is inadequate if the content is less than 0.05%, and if the content exceeds 5% problems arise in curing. The particularly preferred range is 0.1~2.0 weight%. Also, borate content is 0.5~10%. If the content is less than 0.5% there is no effect from adding it, while if the content exceeds 10% problems arise with flowability. The particularly preferred range is 1.0~5 weight%. Among these, zinc borate (2ZnO-3B₂O₃-5H₂O) is recommended. This can be obtained as FIREBRAKE290, for example, manufactured by Borax Japan, Inc. Other additives can be used: a coloring agent (carbon black, etc.), a modifier (silicone, silicone rubber, etc.), and an ion trapper (hydrotalcite, antimony-bismuth, etc.). A method of manufacturing the molding material using the aforesaid sort of starting materials is to completely mix the starting material mixture in the specified ratios using a mixer or the like, and then knead it with a hot roll or an extruder or the like, and cool and finely grind it to obtain the molding material. [0011]

The most commonly used method of sealing an electronic component using the epoxy resin composition obtained through the present invention is the low-pressure transfer molding method. But other methods, such as injection molding, compression molding, casting, etc. can also be used. An epoxy resin composition manufactured using the aforesaid means does not contain a brominated flame retardant or antimony compound, so it is better for the environment and has excellent moldability and reliability, and is suitable for sealing a transistor, IC, LSI, etc. [0012]

Working Example

Below, the present invention shall be explained in detail using working examples, but the present invention is in no way limited to these.

Working Examples 1~5, Comparative Examples 1~6

First, using the types of materials shown in Table 1 and Table 2, the materials for Working Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1~5 were premixed (dry blended), and then kneaded for 10 minutes with a biaxial roll (roll surface temperature about 80°C), and cooled and ground and manufactured. Furthermore, the materials used in the working examples and comparative examples were as follows.

Biphenyl epoxy resin: YX-4000H, made by Yuka Shell Phenol-aralkyl resin: XL-225, made by Mitsui Chemical

Curing agent with biphenyl skeleton: MEH-7851, made by Meiwa Chemicals

Epoxysilane: KBM-403, made by Shinetsu Silicone Polyethylene wax: PED-191, made by Hoechst, Inc.

Brominated epoxy resin: ESB-400, made by Sumitomo Chemicals Magnesium hydroxide: Kisuma 5J, made by Kyowa Chemicals

Fused silica: Spherical micron S-CO

[0013] Table 1

ITEM	W.E. 1	W.E. 2	W.E. 3	W.E. 4	W.E. 5
Biphenyl epoxy resin	100	100	100	100	100
Phenol-aralkyl resin	91	91	91	91	
Curing agent with biphenyl skeleton (structural formula I)					104
Triparatolylphosphine-benzoquinone addition product	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Molybdenum oxide	20				20
Zinc oxide		20			
Tungsten oxide			20		
Tin oxide				20	
FIREBRAKE290	50	50	50	50	50
Epoxysilane	10	10	10	10	10
Carnauba wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Polyethylene wax	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Carbon black	3.5	. 3.5	3.5	3.5	3.5
Fused silica (spherical)	1600	1600	1600	1600	1700

[0014] Table 2

ITEM	C.E. 1	C.E. 2	C.E. 3	C.E. 4	C.E. 5	C.E. 6
Biphenyl epoxy resin	85	100	100	100	100	100
Phenol-aralkyl resin	84.5	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1
Triphenylphosphine	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Epoxysilane	10	10	10	10	10	10
Carnauba wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Polyethylene wax	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Carbon black	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Brominated epoxy resin	15					
Antimony trioxide	10					
Molybdenum oxide		20				
Copper oxide			20			
Nickel oxide				20		
Iron oxide					20	
FIREBRAKE290			50	50	50	150
Fused silica (spherical)	1600	1600	1600	1600	1600	1600

[0015]

Using this sealing material, tests were performed under the following conditions using a transfer molder: mold temperature 180°C, molding pressure 70 kgf/cm², curing time 90 seconds. Spiral flow was measured using an EMM11-66. Hot hardness was measured using a Shore hardness tester. Also, damp resistance and soldering heat resistance were evaluated after molding semiconductor elements using this sealing material and a transfer molder under the same conditions and letting it cure (175°C/5 hours). The semiconductor device used in damp resistance [testing] was an SOP-28 pin. It was pretreated by moisture absorption at 85°C/85% RH 72 hours + 215°C/90 seconds (VPS), and then placed in a PCT (121°C/2 atmospheres), and evaluated for the presence or absence of breaks in the wires on the chip. The semiconductor device used in high-

temperature shelf stability [testing] was an SOP-28 pin. After being left at 175°C for a specified time, the bonding strength of metal wires was measured and rated. The semiconductor device used in soldering heat resistance [testing] was a QFP 80-pin resinsealed semiconductor device (outer dimensions 20 × 14 × 2.0 mm). The lead frame was alloy 42 material (unprocessed); the chip size was 8 × 10 mm. The resin-sealed semiconductor device thus obtained was baked at ±25°C for 24 hours, and then absorbed moisture at 85°C/85% RH for a specified time, and then treated at 240°C for 10 seconds; its soldering heat resistance was rated by the crack formation percentage in the resin-sealed semiconductor device. Table 3 summarizes the aforesaid test results. [0016]

Table 3

ITEM	Unit	W.E. 1	W.E. 2	W.E. 3	W.E. 4	W.E. 5
Spiral flow	Inch	39	37	35	36	40
Hot hardness		82	81	82	80	80
Damp resistance *1	Hr	1550	1500	1400	1450	1550
Soldering heat resistance *2	Hr	120	120	120	120	168
High-temperature shelf stability *3	Hr	4500	4650	4400	4050	4250
Flame resistance (1/16 inch)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Environmentally sensitive		OK	OK	OK	OK	OK

ITEM	Unit	C.E. 1	C.E. 2	C.E. 3	C.E. 4	C.E. 5	C.E. 6
Spiral flow	Inch	36	40	35	37	36	30
Hot hardness		78	65	63	69	69	65
Damp resistance *1	Hr	910	1250	1100	1060	1050	1360
Soldering heat resistance *2	Hr	120	120	120	120	120	48
High-temperature shelf stability *3	Hr	1060	2100	2450	2550	2300	4550
Flame resistance (1/16 inch)	UL-94	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
Environmentally sensitive		NG	OK	OK	OK	OK	OK

- *1 Damp resistance: Time until the broken wire failure rate reached 50%.
- *2 Soldering heat resistance: Water absorption time until external cracks appeared.
- *3 High-temperature shelf stability: Time until the broken wire failure rate reached 50%.

[0017]

EFFECT OF THE INVENTION

In an epoxy resin composition for sealing semiconductor elements whose main components are an epoxy resin, a curing agent, and an inorganic filler material, the present invention mixes in a metal oxide and borate as essential flame retardant components, and thereby provides a molding material with excellent reliability and with very little effect on the environment. Sealing a semiconductor element using this molding material results in a semiconductor device with excellent reliability and flame resistance.